

(11)Publication number : 64-047823

(43)Date of publication of application : 22.02.1989

(51)Int.Cl.

C22B 34/12

(21)Application number : 62-203159

(71)Applicant : TOHO TITANIUM CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1987

(72)Inventor : OKUDAIRA SHIGENORI
IRIE TAKEFUMI
UCHIDA HIROSHI
FUKAZAWA HIDEKAZU
KOBAYASHI KAZUHIKO
YAMAGUCHI MASANORI

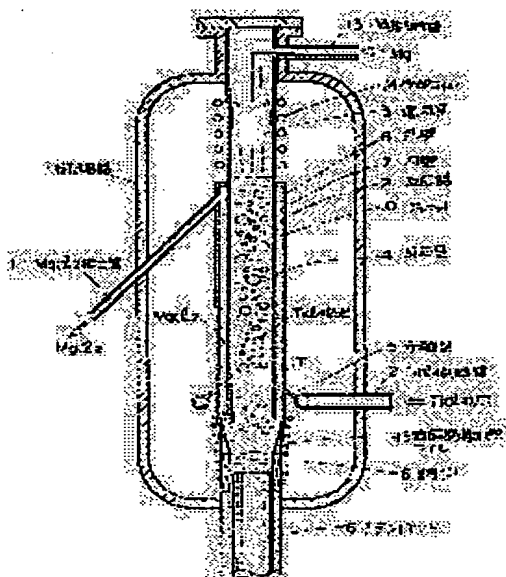
(54) PRODUCTION OF METALLIC TITANIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the velocity and efficiency of the reaction at the time of reducing titanium tetrachloride with a reducing metal by setting the temp. in a reactor at the melting point or above of the reducer, etc., and the pressure in the reactor at the vapor pressure or above of reducing metallic chloride.

CONSTITUTION: The temp. in the reactor 2 charged with reducing metallic chloride is retained at the melting point or above of the reducers metal and metallic chloride. The pressure in the reactor 2 is furthermore retained at the vapor pressure or above corresponding to the above-mentioned temp. of said chloride.

Gaseous titanium tetrachloride is poured into the reactor from a feed tube 12 equipped on the lower side of a molten bath of said chloride. The reducing metal is then fed from a feed tube 13 equipped on the upper side of said molten bath to bring titanium tetrachloride into reaction with the reducing metal. Generated metallic titanium is then continuously extracted.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

訂正有り

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-47823

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月22日

C 22 B 34/12

1 0 2

7619-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 金属チタンの製造法

⑯ 特 願 昭62-203159

⑰ 出 願 昭62(1987)8月17日

⑱ 発 明 者	奥 平	成 教	神奈川県中郡二宮町百合ヶ丘2-9-5
⑱ 発 明 者	入 江	武 文	神奈川県茅ヶ崎市矢畑733
⑱ 発 明 者	内 田	紘	神奈川県茅ヶ崎市室田2-1-15
⑱ 発 明 者	深 澤	英 一	神奈川県高座郡寒川町小谷633 みゆきハイッ201号
⑱ 発 明 者	小 林	一 彦	神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎511-3-403
⑱ 発 明 者	山 口	雅 憲	神奈川県足柄上郡中井町松本889
⑰ 出 願 人	東邦チタニウム株式会社		東京都港区港南2丁目13番31号
⑲ 代 理 人	弁理士 川崎 隆夫		

明 細 書

1. 発明の名称

金属チタンの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 四塩化チタンを還元剤金属で還元して金属チタンを製造する方法において、反応器内に還元剤金属塩化物を装入し、反応器内の温度を還元剤金属及び還元剤金属塩化物の融点以上に維持するとともに反応器内の圧力をその温度における還元剤金属塩化物の蒸気圧以上に保持することにより還元剤金属塩化物を反応器内で熔融状態に保ち、還元剤金属塩化物の熔融層の下方からガス状の四塩化チタンを該熔融中に注入して該熔融を気液混合のバブリング状態に保ちつつ該熔融の上方から還元剤金属を供給して四塩化チタンと還元剤金属とを反応させ、生成した金属チタンを比重差により反応器底部に降沈させて反応器より連続的に抜き出すことを特徴とする金属チタンの製造法。

2. 反応器内で気化した還元剤金属を反応器上部で冷却して液化し、反応域に戻すことを特徴と

する特許請求の範囲第1項記載の金属チタンの製造法。

3. 反応器内の温度が生成する金属チタンの融点以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の金属チタンの製造法。

4. 反応器内の温度が還元剤金属及び還元剤金属塩化物の融点以上、生成される金属チタンの融点以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の金属チタンの製造法。

5. 還元剤金属がマグネシウム又はナトリウムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の金属チタンの製造法。

6. マグネシウムを液状で反応域に供給することを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の金属チタンの製造法。

7. マグネシウムを固形粒状で反応域に供給することを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の金属チタンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はハロゲン化金属を還元して金属を製造する方法に係り、特に四塩化チタンを還元して金属チタンを製造する方法に関する。

【従来技術】

四塩化チタンを還元して金属チタンを得る技術として、いくつかのものが既に知られている。たとえば、四塩化チタンを金属マグネシウムで還元するクロール法、特公開46-19781号公報に記載の四塩化チタンを金属マグネシウムで還元するに際し、還元反応器を目的とする金属チタンの融点以上の温度及びその温度における固生塩化マグネシウムの蒸気圧で運転し、目的とする金属チタン及び固生塩化マグネシウムを溶融状態で生成させ、比重差によって二層に分岐した上記反応生成物を反応器から別々に取出す方法、あるいは、米国特許第2,847,826号記載のマグネシウムの沸点から塩化マグネシウムの沸点の間の温度に保持した塩化マグネシウムの溶融プール内に、四塩化チタン蒸気とマグネシウムの蒸気とを導入してプールを良く攪拌させながら両者を反

ること、四塩化チタンと還元剤の金属マグネシウムとの反応によって発生する反応熱を反応域から速やかに除去することができないため、反応温度を生成チタンと容器材との合金化温度以下に保持しつつ反応を進行させねばならぬ必要性から反応の効率を高めることができないこと、さらには生成チタンがスポンジ状で生成されるため、スポンジの微細構造内部には還元剤の金属マグネシウムが残存し還元剤金属の有効率が低く不経済であることなど、クロール法には改良すべき多くの問題点を有している。

クロール法の上記欠点を改良すべく提案された特公開46-19781号に記載の方法にあつては、原料である四塩化チタンとマグネシウムをそれぞれ気相と液相で反応器下部に溜った反応生成物溶融層内にグラファイト製パイプを通して供給し、その層において反応せしめることになっている。しかし、この方法ではグラファイト製パイプの開口部が活性な溶融チタンで腐食されたり、あるいは溶融チタンがパイプ開口部の比較的低温

応させ粉体状の金属チタンを生成させる方法等が公知の技術として知られている。

【発明が解決しようとする問題点】

従来のクロール法による金属チタンの製造方法にあつては、反応生成物のスポンジ状チタンが反応器壁に密に付着し、その剥離に多大な労力を要すること、同分操作を強いられるため運転費が困難なこと、反応生成物のチタンは高温で化学的活性がきわめて大きく、そのため器壁材との反応による汚染や水分、空気による汚染防止のため精製工程で格別の配慮を要し、アルゴン等の不活性の雰囲気中で未反応物、副生物等の除去を行わなければならないことなど、高純度保持の困難性と同分操作に伴う設備費、労務費、ユーティリティー上の不経済等の欠点がある。さらに大きな欠点としては、四塩化チタンと金属マグネシウムとの還元反応で副生した塩化マグネシウムが還元剤の金属マグネシウムを覆ったり、反応器内での金属マグネシウムと塩化マグネシウムの置換が惡いため反応域にマグネシウムが不足し反応速度が鈍化する

の低い原料と接触して冷却固化して供給パイプを閉塞する危険性がある。また、チタンの溶融層付近での還元反応であるため未反応原料や副生物により製品金属が汚染されたり、マグネシウムが反応域に充分存在し得ないため反応断面積当りの反応効率が悪い等の欠点がある。米国特許第2,847,826号の発明についても同様に、マグネシウム蒸気と四塩化チタン蒸気とを塩化マグネシウムの溶融プール中に直接供給するため各々の供給口において還元剤の金属マグネシウムと四塩化チタンとの反応が進行し、金属チタンの他に二塩化チタン、三塩化チタン等のチタン低級塩化物が生成され供給口を閉塞する危険を含んでおり、長時間の操業は不可能と考えられる。又、大気圧下で反応させるため反応温度を塩化マグネシウムの沸点以上の高温にすることができない。

本発明はこのような従来技術の欠点を克服するために開発したものであり、その目的とするところは、四塩化チタンを還元剤金属で還元して金属

チタンを製造するに際し、その反応速度及び反応効率を著しく向上させ、しかも目的とする金属チタンを回分操作によらず連続的に製造する方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明は四塩化チタンを還元剤金属で還元して金属チタンを製造する方法において、反応器内に還元剤金属塩化物を装入し、反応器内の温度を還元剤金属及び還元剤金属塩化物の融点以上に維持するとともに反応器内の圧力をその温度における還元剤金属塩化物の蒸気圧以上に保持することにより還元剤金属塩化物を反応器内で熔融状態に保ち、還元剤金属塩化物の熔融層の下方からガス状の四塩化チタンを該層中に注入して該層を気液混合のバブリング状態に保ちつつ該層の上方から還元剤金属を供給して四塩化チタンと還元剤金属とを反応させ、生成した金属を比重差により反応器底部に降沈させて反応器より連続的に抜き出すことを特徴とするものである。

以下、本発明を四塩化チタンを金属マグネシウム

で還元して金属チタンを製造する実施例について図面を参照して詳細に説明する。

添付図面はこの実施例に用いる金属チタンの製造装置の概略を示す縦断面図である。第1図において符号1は耐圧容器であり、耐圧容器内部には反応器2が配設される。反応器2は反応室3、反応室4、分離室5、及び铸型6とから構成され、反応器2の外周は断熱材で被覆する。反応室4は二重壁構造とし、その内壁7と外壁8との間には反応生成物の塩化マグネシウムの抜き出し経路となるジャケット10が形成され、ジャケット10上部には副生塩化マグネシウムを反応器外に排出するための排出管11を設ける。反応室下部には反応室内に四塩化チタンを注入する四塩化チタン供給管12が配設されており、反応室3の上方には金属マグネシウムを反応室内に供給するマグネシウム供給管13を設ける。反応室3の外周には反応室内側を冷却するための冷却コイル14を配し、铸型6にはその外壁面に接して電磁誘導加熱コイル15等の加熱装置を設け、铸型6内、

分離室5内及び反応室4内の温度を調節し得るようにした。

次に上記の装置により金属チタンを製造する方法について説明すると、先ず、铸型6の底部開口よりチタンロード16を铸型6内に押し込み铸型6の底部開放部を閉塞し、電磁誘導加熱コイル15で反応室4を塩化マグネシウムの融点(714℃)以上に加熱した。四塩化チタンは四塩化チタン供給管12を通過して反応室下部に開口した四塩化チタン噴射ノズルよりガス状で反応室4内の塩化マグネシウムの熔融層の下方から該層中に注入する。塩化マグネシウムの熔融層中に噴射されたガス状四塩化チタンは該熔融層中で気泡となり、該熔融層中を上昇しつつ層を攪拌し流動状態(以下、バブリング状態という)に保つ。金属マグネシウムは反応室3の上部に設けた供給管13より反応室内のバブリング状態となった四塩化チタンと塩化マグネシウムの混合層面に液状もしくは固形粒状で供給する。マグネシウムは化学量論量よりやや過剰に供給することが好ましい。

反応室内には熔融塩化マグネシウムとガス状四塩化チタンとの激しいバブリング状態が形成されているため、反応域に供給されたマグネシウムは、ガス状四塩化チタンと激しく接触し速やかに反応し金属チタンと塩化マグネシウムが生成する。四塩化チタンガスの気泡を含む塩化マグネシウムの熔融層は、反応室内を激しく流動しているため、還元反応により副生した塩化マグネシウムは層中の取られた位置に留まることなく層内を激しく移動するので、次々に反応してゆく四塩化チタンとマグネシウムの反応を決して阻害することはない。四塩化チタンとマグネシウムの反応により発生した反応熱は、反応室内のバブリング効果のため反応室内を急速に伝播して反応室内の温度が同様に上昇することがなく余剰となる熱量の一部はマグネシウムを気化させる熱量として消費され、他の一部は反応室の器壁から外部へ導管に放熱される。気化したガス状のマグネシウムは反応室上方に放出され、反応室上部の反応室3で冷却されて熱を放出し、液化されて再び反応室4内

に戻る。本発明において反応室4内で生成されるチタンは固体状又は溶融状であるが、チタンの比重は反応室内の溶融塩化マグネシウムや溶融マグネシウムの約3倍であるため、比重差により反応室底部へと生成されたチタンは沈降してゆき、分離室5で塩化マグネシウムと分離され、さらに下降して铸型内に挿入したチタンロッド頂部に集積する。チタンロッド16の頂部は電磁誘導加熱その他の方法で加熱して溶融面を形成し、この溶融面上に生成チタンを凝集させて冷却固化し、チタンインゴットとして反応器外に連続的に抜き出す。

本発明にあっては反応室内の温度を塩化マグネシウムの融点(714℃)以上、好ましくはチタンの融点(1670℃)以上に維持し、反応室内の圧力をその温度における塩化マグネシウムの蒸気圧以上に保持する。反応条件をこのように選定することによって、反応室内の塩化マグネシウムの融の温度を塩化マグネシウムの沸点(1412℃)以上にしたとしても、その温度における塩化

マグネシウムの飽和蒸気圧まで反応室内を加圧すれば、塩化マグネシウムは沸騰することなく反応器4内で常に溶融状に保たれ、ここで蒸気化したマグネシウムは反応室4上部に設けた分離室3に到り冷却されて、液状のマグネシウムとして反応室4内に戻る。铸型内のチタンロッド溶融表面に接する塩化マグネシウムは当然チタンの融点以上の温度に上昇するが、反応室内の圧力をこの温度における塩化マグネシウムの蒸気圧より高くすれば、塩化マグネシウムが沸騰して気化潜熱を奪うことはない。従って、本発明にあっては反応室4内の温度をチタンの融点以上とし、反応室内の圧力をその温度における塩化マグネシウムの蒸気圧以上とするのが好ましい。

【発明の効果】

本発明によれば、反応室内温度を還元剤金属塩化物の融点以上、反応室内圧力をこの温度における還元剤金属塩化物の蒸気圧以上とした反応室内のバブリング状態の中で四塩化チタンと還元剤金属を反応させるため、反応速度及び反応効率を

高めることが可能である。又、バブリングのため局部加熱が起らないので反応器の構成材料の選定、生成される金属と反応器内壁構成材料との反応による汚染に対してもきわめて有利である。さらに、目的とする金属チタンを比重差により反応器下部に沈降分離することができるので、従来のクロール法ではできない操業の連続化が可能となる。

なお、上記説明では本発明を金属チタンの製造に適用したが、もちろんジルコニウム、ハフニウム、ニオブ等の金属またはそれらの合金の製造にも本発明を供し得る。又、還元剤金属としてナトリウム、カルシウム、カリウム等も使用し得る。

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。

（実施例1）

内径1260mmのステンレス製外筒内に溶融塩化マグネシウムを4500Kg入れ、外側から電気加熱炉により加熱し、塩化マグネシウムの溶融状態を保持した。その外筒の中に内径200

mmのステンレス製反応器本体を挿し、反応器本体に塩化マグネシウムを流入させた。次に黒鉛製四塩化チタン供給管を反応器塩化マグネシウム内に挿入し、アルゴンを通し、塩化マグネシウムを流動状態（バブリング状態）に保っていた。この状態で、反応器内塩化マグネシウムを900℃になるよう、外部からの電気加熱炉により調整し、圧力は大気圧より0.1Kg/cm²高くした。ここで、四塩化チタン供給管のアルゴンを停止し四塩化チタン液を気化器を通しガス状にした後に上記四塩化チタン供給管を通し反応器内に四塩化チタンガスを供給すると同時に、固形粒状のマグネシウムを反応器上部より供給した。四塩化チタン供給量を29.3Kg/hr、マグネシウム供給量を8.3Kg/hrとして、反応を5時間続行した。この間反応器内の圧力を一定に保持するためのガス抜きを数回実施した。排ガス中に本反応の四塩化チタンは認められなかった。また生成したチタンは反応器底に捕集した。反応結果は以下の通りであった。

TiCl₄ 供給量 140.5Kg

Mg 供給量 40.7Kg

Mg 過剰率 1.09

反応器換効率 (Ti換算) 4.8Kmol/m²・hr

(実施例2)

第1図に示される様な鋼製の圧力容器内に内径10cm、高さ1mのTa製反応器をセットした。その最上部には水冷銅パイプを通し、逆流部とし、中間部はTaの二重管の反応部とした。外管はMgCl₂の抜き出し経路となる。反応部の下部に銅製の鉤型を設け、その周囲に高周波コイルを通し鉤型を加熱できるようにした。

鉤型の中には、反応部を予熱するため直径10cm、長さ60cmのチタンロッドを入れ、電磁誘導加熱を行った。ロッドの表面が塩化マグネシウムの融点以上約800℃に達した時に、反応器上部より溶融塩化マグネシウムを逆流部の直下のレベルまで流しこんだ。ここで圧力容器の蓋を閉じ、印加電力を150KWに増加させ温度を上昇させた。次にTiCl₄ ガス供給口からArガスを吹きこみ始めた。塩化マグネシウムはバブリン

グ状態を保ちつつ均一に温度が上昇してゆき、常に塩化マグネシウムのその温度における蒸気圧より少し高目の圧力になるよう、圧力容器内の圧力を調整した。

途中、さらに印加電力を200KWまで増加させバブリングしている塩化マグネシウムの温度が1700℃に達した時点で、圧力が7atmになっていることを確認して、反応器頂部の溶融マグネシウムの供給口より700℃に加熱溶解されたマグネシウムを16.7Kg/hrの速度で供給し始め、TiCl₄ ガス供給口より供給していたArを徐々に減少させ、300℃のTiCl₄ ガスの吹込みを開始し、TiCl₄ を徐々に増加してゆき10分後にArを完全に停止し、TiCl₄ を59.3Kg/hrの速度で供給した。

各部の温度が定常状態になった時点では、逆流部は約800℃、反応部は1800℃で、抜き出される塩化マグネシウムの温度も約1800℃であった。圧力容器の圧抜き口から、Arを少量供給したり、ガス抜きをおこなったりして圧力を

7atmに保持しつつまた、生成したチタンインゴットは、41cm/hrの速度で反応器下部へ抜き出した。反応結果は以下の通りであった。

TiCl₄ 供給量 291Kg

Mg 供給量 82Kg

(Mg過剰率 1.10)

MgCl₂ 抽出量 293Kg

生成Ti量 72Kg

(回収率 98%)

反応効率 38Kmol/m²・hr

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例に係る金属チタン製造装置の概略を示す縦断面図である。

- 1...耐圧容器、 2...反応器
3...逆流室、 4...反応室
5...分離室、 6...鉤型

特許出願人 東邦チタニウム株式会社

代理人 弁理士 川崎隆夫

第1図

